RESISTOR PASTE, FORMATION METHOD FOR THICK-FILM RESISTOR, AND MANUFACTURE OF THICK-FILM SUBSTRATE

Patent number: JP11288801 Publication date: 1999-10-19

Inventor: NOMURA T

NOMURA TORU; KASUYA SHINOBU; KOBAYASHI

KEN.II

Applicant:

DENSO CORP; NAMICS CORP

Classification:

- International: H01C17/06; H01B1/22; H01C7/00; H01C17/06;

H01B1/22; H01C7/00; (IPC1-7): H01C7/00; H01B1/22;

H01C17/06

- european:

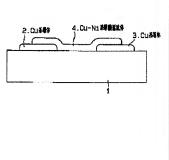
Application number: JP19980089016 19980401

Priority number(s): JP19980089016 19980401

Report a data error here

Abstract of JP11288801

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thick-film resistor of small temperature coefficient resistance(TRC), without using a material which adversely affects the environment such as lead. SOLUTION: On a ceramic substrate 1, where Cu group conductors 2 and 3 are arranged, this resistor paste for which conductive powder constituting of a mixed power (Cu/Ni=60/40 to 80/20) of copper powder and nickel powder, the glass powder of 3-20 pts.wt, to the 100 pts.wt, of the conductive powder and the copper oxide powder of 1-10 pts.wt. are disposed to a vehicle, composed of organic resin and a solvent with the ratio of conductive components of 75-90 wt.% is printed. Then, it is calcined in a nitrogen atmosphere, and a thick film substrate is manufactured. For the resistor paste, the main component of glass is composed of ZnO or BaO or both and a copper oxide consists of Cu2 O or CuO or the mixture of Cu2 O and CuO. The grain diameter of the copper powder is 0.1-2 &mu m, the grain diameter of the nickel powder is 0.1 &mu m-2 &mu m and the grain diameter of the copper oxide is 1 &mu m-10 &mu m.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) 公開特許公報(A)

(II)特許出願公開番号 特謝平11-288801

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.*		識別記号	FI		
H01C	7/00		H01C	7/00	K
H01B	1/22		H01B	1/22	С
H01C	17/06		H01C	17/06	G

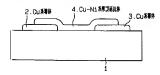
		審查請求	未請求	請求項の数12	OL	(全	6	頁)
(21)出願番号	特順平 10-89016	(71)出顧人		260 生デンソー				
(22)出顧日	平成10年(1998) 4月1日			リ谷市昭和町1	T目 14	番地		
		(71)出願人	5912528	62				
			ナミック	フス株式会社				
			新潟県和	所為市獨川3993	野地			
		(72)発明者	野村	散				
			爱知県	切谷市昭和町1	万目1.4	番地	株	式会
			社デン	ノー内				
		(72)発明者	粕谷 2	竪				
			愛知県〉	切谷市昭和町1	万目 し	路地	株	会友
			社テン	ノ一内				
		(74)代理人	弁理士	恩田 博宜				
					1	最終日	(12)	続く

(54) 【発明の名称】 抵抗体ペースト、厚膜抵抗体の形成方法および厚膜基板の製造方法

(57)【要約】

【課題】鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用 することなく抗温度係数 (TCR) の小さい厚膜抵抗体 を得る。

【解決手段】 Cu系導体2,3を配置したセラミック 基板1の上に、網分とコックが初の混合物(Cu/Ni 60/40~80/20)からなる等電性粉末と、該 導電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス 粉末および1~10重量部の頻酸化物粉末を、有機樹脂 および溶剤からなるビセクルに、導電成分の割合がこ 今90重量をで分散した販抗体ペーストを印刷する。そ して、疑案雰囲気下で焼成して厚膜基板を製造する。抵 抗体ペーストはガラスの主成がが2n0やBa0または その両方からなり、網酸化物がCu20またはCu0、 あるいはCu20とCu0の混合物からなる。網粉の粒 径が0、1μm~2μm、二ッケル粉の粒径が0、1μ m~2μm、削酸化物の粒径が1μm~10μmであ る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 朝粉とニックル粉の混合粉または〇ローN1合金粉からなる導電性粉末と、該薄電性粉末100 重量部に対し3~20重量部のガラス粉末および1~1 の重量部の頻能化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、薄電成分の割合が75~90重量%で分散したことを特徴とする窒素雰囲気焼成用抵抗体ベース

【請求項2】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=6 0/40~80/20である請求項1記載の抵抗体ペースト。

【請求項3】 ガラスの主成分がZnOまたはBaO、 あるいはZnOとBaOからなり、銅酸化物がCu2 ○ またはCuO、あるいはCu2 OとCuOの混合物から なる請求項 1 評載の抵抗体ペースト。

【請求項5】 網粉とニックル粉の混合粉またはCu-N1合金粉からなる導電性粉末と、該等電性粉末100 重量部に対しる-20重量部のガラス粉末および1~1 0重量部の網酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、導電成かの制合が75~90重量%で分散して扱いて、製造しています。

このペーストを窒素雰囲気下で焼成して厚膜抵抗体を形成したことを特徴とする厚膜抵抗体の形成方法。

【請求項6】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=6 0/40~80/20である請求項5記載の厚膜抵抗体 の形成方法。

【請求項7】 ガラスの主成分が2nOまたはBaO、 あるいはZnOとBaOからなり, 銅酸化物がCu2O またはCuO、あるいはCu2OとCuOの混合物から なる詰求項5記載の厚膜性が体の形成方法。

【請求項8】 銅粉の粒径が0.1μm〜2μm、ニッケル粉の粒径が0.1μm〜2μm、CuーNi合金粉の粒径が0.1μm〜2μm、銅酸化物の粒径が1μm〜10μmである請求項5記載の厚膜抵抗体の形成方

【請求項9】 電極材であるCu系導体を配置した基板の上に

網粉とニックル粉の混合的またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、該導電性粉末100重量部に対し3 へ20重量部のガラス粉末および1~10重量部の銅骸 化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビヒクルに、 導電成分の割合が75~90重量%で分散した抵抗体ペ -ストを印刷する工程と、

窒素雰囲気下で焼成する工程と、を備えたことを特徴と する厚膜基板の製造方法。

【請求項10】 銅とニッケルの混合比がCu/Ni=

60/40~80/20である請求項9記載の厚膜基板の製造方法。

【請求項11】 ガラスの主成分がZnOまたはBa 〇、あるいはZnOとBaOからなり、銅酸化物がCu 2 OまたはCuO、あるいはCu、OとCuOの混合物 からなる請求項の記載の厚限基板の製造方法、

【請求項12】 網粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、 2μ m 2μ

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、抵抗体ベースト、厚膜抵抗体の形成方法および厚膜基板の製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】厚膜抵抗体を有する厚膜基板の製造方法 を図2を用いて説明する。まず、セラミック基板11の 比Ag、Pd、ガラスフリットからなる貴金編ペース トをスクリーン印刷し、空気中で焼成して薄体(電極) 12,13を形成する。そして、その上に、RuO₂またはAg → Pdと酸化鉛系ガラスからなる抵抗体ペーストを印刷し、空気中で焼成して厚膜抵抗体14を形成している。

【0003】ここで、貴金属ベーストは高価であり、また、ハイブリッドICの回路に使用すると、はんだまたい。 れによる都高機合部の信頼性低下、Ag(銀)のエレクトロマイグレーションが懸念される。この対策として、Ag電節の代わりにCu電影が使用される。 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、Cu電極を使 用した場合には整化を防止するために選案時間吹下で焼 成することとなり、抵抗体定操へ動をルフェウムまた はAg-Pdを使用すると、望業雰囲気下で週元を受 け、希望の抵抗値、抵抗温度係数 (TCR) が得られに くい。

【0005】また、近年環境への対応が求められており、Pb、Cdなどの有害物質は、使用しない方向に進んでいる。そこで、この発明の目的は、鋭などの現態に対し悪影響を与える物質を使用することなく抵抗温度係数(TCR)の小さい厚膜抵抗体を得ることにある。

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の鑑素幹 囲気免成用抵抗体ペーストは、網外とニックル特の混合 物またはGL―NI 合金粉からなる導電性粉末と、該準 電性粉末100重量部に対し3~20重量部のガラス粉 末および1~10重量部の開催化物粉末を、有機開脂お よび溶剤からなるビヒクルに、減電成分の割合が75~ 90重量家で分散したことを特徴としている。 【0007】よって、請求項与に記載のごとく、厚膜抵抗体の形成方法として、解粉とニッケル粉の混合粉またはCu-Ni合金粉からなる導電性粉末と、誤簿電性粉末と、誤簿電性粉末と、誤簿電性粉末と、計算電性がは101里重器の網酸化物粉末を、有機樹脂および溶剤からなるビセクルに、導電成分の割合が75~90里製%で分散して抵抗体ペーストとし、このペーストが窒素雰囲気下で焼成されて厚葉地抗体が形成される。

【0008】また、前京項りに記載のごとく、厚膜基板の製造方法として、電磁材であるCu系線体を配置して、製物とニックル粉の混合物またはCuーNi合金粉からなる等電性物末と、該等電性的末100重量部のが対し3~20重量部のが対ラス粉末および1~10重量部の制度が物末を、有機関路よび高齢からなるビヒクルに、薄電成分の割合が75~90重量%で分散した抵抗体ペーストが印刷される。その後に、遠業雰囲気下を検索となった。

【0009】このようにして、Cu-Ni系厚膜抵抗体 として、鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を使用 することなく、抵抗温度係数の小さい厚膜抵抗体を形成 できる。

【0010】ここで、請求項2,6,10に記載のように、網とニッケルの混合比をCu/Ni=60/40~ 80/20とすると、抵抗温度係数をより小さくできる。よって、温度環境の厳しい車載用とする場合に好道なものとなる。

[0013]

【発明の実験の形態】以下、この発明を具体化した実施 の形態を図面に従って説明する。図1に、本実施形態に おける原果集板を示す。本例では車執用として使用され るものであり、厚膜抵抗体4の仕様として、抵抗温度係 数 (TCR)が-55℃-125℃の範囲で200pp 小でとげ下を始ましている。

[0014]図1に示すように、アルミナ製のセラミック基板1の上には、電極材としてのCu系導体とが形成されるとともに、Cu系導体2とは種間した位置に電管材としてのCu系導体3が形成されている。また、セラミック基板1の上には、Cu-Ni系導験抵抗体4が形成され、Cu-Ni系導験抵抗体4が形成され、Cu-Ni系導験抵抗体4が形成され、Cu系導体(電格)2とCu系導体(電格)2とCu系導体(電格)3

との間にCu-Ni系厚談抵抗体4が配置された構造となっている。

【00151次に、この厚膜盐板の製造方法を説明する。まず、上配Cu-Ni系明膜抵抗いるを形成するためのCu-Ni系明膜抵抗いるを形成する。この抵抗体ペーストと用意、非原性に大いの混合物からなり、かつ、卵とニッケルの混合性がよと、誘導電性物末100重量部に対13~20重量部のガラス物末および1~10重量部の頻散化物粉末を、有機関階および溶剤からなるビヒクルに、導電成分の割合が75~90重量等で分散したものである。

【0016】網熱の粒径は0.1μm~2μmであり、 ニッケル粉の粉粒は0.1μm~2μmであり、スクリ ン印刷を行う上で好ましい範囲としている。ニッケル 粉の粒径として、より好ましいのは、0.5μm~1μ mの範囲である。網粉は、硫酸卵、塩化卵の浸元剤によ 湿元網粉、アトマイズ網粉を分級したものが使用でき る。ニッケル粉は、硫酸ニッケル、塩化ニッケルの浸元 ニッケル、アトマイズニッケル、カルボニッケルからの 分解ニッケル、これらを溶融再結晶化した金質粉が使用 できる。

【0017】ここで、Cu粉とNi粉の混合比率を変え ることにより、抵抗値および抵抗温度係数 (TCR) を 変化させることができ、目標とする抵抗値およびTCR になるようにこの比率を適宜強択している。つまり、C u/Ni重量比を60/40~80/20とすることに より、-55℃~125℃の範囲でTCRが200pp m/で以下になる。

【0018】なお、銅粉とニッケル粉の混合粉にて薄電性粉末 性粉末を構成したが、Cu-Ni合金粉にて薄電性粉末 を構成してもよい。この場合、Cu-Ni合金粉の粒径 は0.1μm~2μmとするとよい。

[0019]また、ガラス粉末は、厚膜紙式体4をセラミック基板1に接着するためと抵抗値の測整のためた必要であるが、PbやCdを含まず2n0または日本のまたはその両方を主成分としている。ガラスの軟化点は550~650℃、熱影採率は85~97×10⁻¹/℃とするのが望ましい。ここで、ガラスの軟化点は亜鉛とバリウムの割分とて調整することができる。

【0020】より具体的には、ガラスフリットとして は、融点500℃~800℃の硼酸亜鉛、硼酸パリウ ム、硼珪酸ガラスがよい。さらに、網酸化物(粉末)は Cu₂ OまたはCu0、あるいはCu2 OとCu0の混 合物からなる。網酸化物の粒径は1μm~10μmであ り、スクリーン印刷を行う上で好ましい範囲となってい 2、スクリーン印刷を行う上で好ましい範囲となってい

【0021】このように、薄電性粉末、ガラス粉末、銅酸化物粉末は、ビヒクルと混練してペースト状組成物とされるが、この組成物は、100~400メッシュの印

刷スクリーンによって印刷されるので、20μm以上の 粒子がほとんどない平均粒子径1μm程度のものが特に 適している。

【0022】 ビモクルに使用される溶剤としては、テルベン系、エステルアルコール、汚香族炭化水素、エステル系溶剤が用いられる。デルベン系溶剤としては、リモネン、パラメンタン、ピナン、タービネオール、ジヒドロタービネオール等が削示される。エステルアルコールとしては、2・2・4トリストル13 不公グランジオールが倒示される。エステルメシクロールモノメチルエーテル、酢酸シエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸シエチレングリコールモノメチルエーテル、酢かエチレングリコールモノメチルエーテル、酢かエチレングリコールモノメチルエーテル、酢かエチレングリコールモノメチルエーテルが開示される。あるいは、これら溶剤のうちの複数の混合溶剤を用いてもよい、これら溶剤のうちの複数の混合溶剤を用いてもよい、これら溶剤のうちの複数の混合溶剤を用いてもよい。

【0023】ビヒクルに使用される有機関船としてはたルロース系物脂、アクリル系関脂、アルキッド系横脂が開いられる。セルロース、新胞をとしては、エチルセルロース、ニトロセルロースが挙げられる。アクリル系樹脂としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート。エチルメタアクリレート。エチルメタアクリレート。エチルメタアクリレート。大田にがメタアクリレート。大田にが大多アクリレート。大田にが大多アクリレート。大手がメタアクリレート。大田にが大多アクリレート。大手が大力には、多個アルコールには、多個のエチレングリコール、プロピレングリコールなど、3個のエチレングリコール、プロピングリコールなど、3個のアルコールとしてグリセリン、トリメチロールプロパンなど、多個アルコールとしてジグリセリン、トリグリセリンなどが使用できる。

【0024】さらに、添加有機利として、多塩基酸無木 フタール酸、琥珀酸、マレイン酸、イタコン酸等が例示 される。添加有機利の一つである変性利として、大豆 域、桐油、 膨水ひまし油等の脂肪酸、オレイン酸、ステ アリン酸等が等げられる。また、添加有機利の一つであ る天然樹脂として、ロジン、セラック等が挙げられ、合 成樹脂として、エステルガム、フェノール樹脂、アクリ ル樹脂をとかながなけられる。

【0025】そして、厚膜基膜の製造の際には、まず、 図1に示すように、Cu系導体ペーストをセラミック基 板1上にスクリーン印刷により塗布する。さらに、焼成 して電極材であるCu系導体2、3を得る。

【0026】引き続き、前述したCu-Ni系厚膜抵抗体ペーストをセラミック基板1上にスクリーン印刷により塗布する。そして、窒素雰囲気下で焼成してCu-Ni系厚膜抵抗体4を得る。

【0027】その結果、図1に示す厚膜基板が製造される。以下、厚膜抵抗体ペーストの成分や配合を変えて抵抗値やTCRや接着強度を測定し、評価を行ったので、それを説明していく。

【0028】表1,2,3には、評価結果を示す、サンプルとしては、表1,2,3において総の項目で表すよ
た、実施例1~20および比較例1~3を用いた。ま
た、この表1,2、3において、機の項目として、抵抗
体ベーストの帯電成外の割合(Cu−Ni合有率)、CuとNiの組成比率、ガラス主成分、ガラス成分の割
6、緩解化物の給合をしている。さらに、表1,2、3の機の項目で表すように、測定項目として、面抵抗
(単位;mQ/□)、25℃~150℃でのTCR、−55℃~25℃でのTCR、接着強度(単位;Kg/
□)をとっている。

【0029】実施例1~20では、薄電成分の割合(Cu-Ni合有率)は75~90wt%であり、CuとNiの比率はCu/Ni=60/40~80/20であり、ガラス量は薄電性粉末100重量部に対し3~20 重量部であり、頻酸化物の製は薄電性粉末100重量部に対し3~20 に対し3~10重量部であり、

【0030】 これに対し、比較例1ではガラス量は薄電性粉末100重量部に対し1重量部であり、比較例2では、CuとNiの比率はCu/Ni=90/10であり、比較例3では、CuとNiの比率はCu/Ni=50/50である。

【0031】比較例1では接着強度が0.3 K s/□と低くなっているが、実施例1~20では、接着強度が 1.5 K g/□以上であった。また、比較例2では25 ℃~150℃のTCRおよび~55℃~25℃のTCRが、共た500ppmと大きいが、実施例1~20では、25℃~150℃のTCRおよび~55℃~25℃でのTC所、共た200pm以下であった。 ちに、比較例3では回抵抗が60mΩ/□と大きいが、実施例1~20では、面抵抗が47mΩ/□以下であった。

【0032】このように、本実施の形態は、下記の特徴 を有する。

(4) 窒素雰囲気焼成用抵抗体ペーストとして、網粉と ニッケル粉の混合物 (またはCu-Ni合金的)からな 毒薬性粉末と、該薄電性粉末100重量部にがし3~ 20重量部のガラス粉末および1~10重量部の頭酸化 物粉末を、有機関節および溶剤からなるビセクルに、導 電成分の割合が75~90重量%で分散したものを用い た。

(ロ)そして、この抵抗体ペーストを窒素雰囲気下で焼成してCu-Ni系厚膜抵抗体4を形成した。

(ハ) 特に、電極材であるCu系導体2,3を配置した 基板1の上に、(イ)の抵抗体ペーストを印刷し、その 後に窒素雰囲気下で焼成して厚膜基板を製造した。

【0033】このようにすると、Cu-N1系厚機抵抗 体4として、鉛などの環境に対し悪影響を与える物質を 使用することなく、抵抗温度係数(TCR)の小さい厚 限抵抗体4を形成できる。 (二) 抵抗体ベーストにおける銅とニッケルの混合比を Cu/Ni=60/40-80/20としたので、抵抗 温度係数 (TCR) をより小さくできる。よって、本実 能形態のように温度環境の厳しい車載用とする場合に好 適なものとなる。

(ホ)抵抗体ベーストにおけるガラスの主成分がZnO またはBaO、あるいはZnOとBaOからなり、網酸 化物がCu₂ OまたはCuO、あるいはCu₂ OとCu Oの混合物からなるので、より好ましいものとなる。 (へ) 抵抗体ベーストにおける網粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、ニッケル粉の粒径が 0.1μ m $\sim 2\mu$ m、鍋酸化物の粒径が 1μ m $\sim 10\mu$ mであるので、より好ましいものとなる。

【0034】 【表1】

实监例	CuNi 含有字 (wt%)	CuNift	ガラ人主成分	ガラス型	無政化學是	養粒 (m0/□)	TCR (25~150°)	TCR (-55~25じ)	発療改成 (Kg/印)	
1	75	70/30	Zn0	10	10	40	200ppm87	200ppmNT	2.2	
2	80	70/30	Zn0	3	5	35	200ppm以下	7 期では000	1.5	
3	80	70/30	ZnD	7	5	37	200ppm以下	200ppm以下	2	
4	80	70/30	Zn0	10	5	40	200ppm¤₹	200ppm#F	2.2	
5	80	60/10	Zn0	10	5	47	200ppm以下	4放mdri002	2.2	
6	85	80\30	Zn0	1	3	25	200ppin以下	Z00;jpm∭T	5	
7	85	70/30	ZnO	3	10	35	200ppm以下	7以前はは00 00	1,5	
8	86	70/30	Zn0	1	3	37	7I/mqq00S	200ppmधF	2	
9	85	70/30	Zn0	1	5	37	200pp:n以下	7以mqq002	5	
10	85	70/30	Zn0	7	10	37	200ppm以下	200ppm以下	2	

(5)

[0035]	【表2】
--------	------

突施何	CuNi 含有字 (wt%)	CuNit	ガラス主席分	ガラス量	当教化物政	爾斯 (mg/0)	TCR (25~150°)	TCR (-55~25¢)	減強度 (Kg/0)
11	85	70/30	Žn0	10	5	40	200ppm以下	Z00ppmNT	2.2
12	85	70/30	Zn0	20	3	43	200ppm#7	7#mqq005	2.3
13	85	60/40	Zn0	1	3	45	200ppm¤ f	200p;jm以下	2
14	90	70/30	Zn0	3	Θ	35	200ppm以下	7以mriq00S	1.5
15	80	70/30	Ba0	3	5	35	7以mqq005	200ibwñ±	1.5
16	85	70/30	Ba0	1	5	37	200ppm以下	200jpm以下	2
17	85	70/30	Ba0	10	5	40	7以mqq00S	712mqq00S	2.2
18	80	70/30	ZnO, BaO	3	5	35	200ppn以下	200µpm#T	1.5
19	85	70/30	ZnO, BaO	7	5	37	200ppin以下	7.00ppm#F	5
20	85	70/30	ZnO, BaO	10	5	40	200ppm以下	7₽mqq005	2.2

[0036] [表3]

比较何	CuNi 含有专 (wt%)	CuNit	ガラス主成分	ガラス者	無數化物量	(m立/山)	TCA (25~150°)	TCH (-55~25じ)	装油速度 (Kg/0)
1	85	70/30	ZnO	1	3	37	200ppm以 f	200p;1m以下	0.3
2	85	90/10	Zn0	7	3	10	500ppm	500ppm	5
3	85	50/50	ZnO	1	3	60	200ppm以下	7₩mqt;000	2

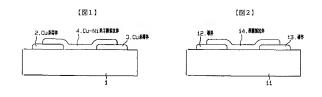
【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態における厚膜基板の断面図。

【図2】 従来技術を説明するための厚膜基板の断面図。

【符号の説明】

1…セラミック基板、2…Cu系導体、3…Cu系導体、4…Cu Ni系厚膜抵抗体。



フロントページの続き

(72)発明者 小林 健児 新潟市濁川3993番地 ナミックス株式会社 内